

WEST

Generate Collection

Print

L3: Entry 20 of 21

File: DWPI

Apr 30, 1999

DERWENT-ACC-NO: 1999-333162
DERWENT-WEEK: 200027
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Etching or cleaning solution for semiconductor wafers - contains a quaternary ammonium hydroxide and ozone

PATENT-ASSIGNEE: NEC CORP (NIDE)

PRIORITY-DATA: 1997JP-0283744 (October 16, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 11121419 A	April 30, 1999		005	H01L021/304
JP 3039483 B2	May 8, 2000		005	H01L021/304

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 11121419A	October 16, 1997	1997JP-0283744	
JP 3039483B2	October 16, 1997	1997JP-0283744	
JP 3039483B2		JP 11121419	Previous Publ.

INT-CL (IPC): C11 D 7/04; C11 D 7/26; C11 D 7/32; H01 L 21/304; H01 L 21/308

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11121419A

BASIC-ABSTRACT:

A new solution used for the treatment of semiconductor wafers contains (A) quaternary ammonium hydroxide and (B) ozone. The OH⁻ concentration is 10⁻⁵ to 10⁻³ mol/litre. The ozone concentration is at least 10⁻⁵ mol/litre.

New treatment of semiconductor wafers using the new solution is also claimed, which comprises supplying a solution of (A) to a tank; supplying (in)organic acid so as to regulate the OH⁻ concentration within 10⁻⁵ to 10⁻³ mol/litre; adding pure water to adjust the height of the solution in the tank; bubbling the solution with ozone-containing gas; elevating the temperature of the solution to a given value below 90 deg. C; immersing semiconductor wafers in the solution while the ozone-containing gas is continuously or intermittently bubbled into it, so that the semiconductor wafers are etched or cleaned.

USE - For etching or cleaning semiconductor wafers.

ADVANTAGE - The new solution provides semiconductor wafers with improved reliability. It has less environmentally adverse effect.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11121419A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/2

DERWENT-CLASS: D25 E19 E36 L03 U11

CPI-CODES: D11-A02B2; D11-D01; E10-A22; E31-D04; L04-C07C; L04-C09;

WEST



Generate Collection

Print

L3: Entry 20 of 21

File: DWPI

Apr 30, 1999

DERWENT-ACC-NO: 1999-333162

DERWENT-WEEK: 200027

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Etching or cleaning solution for semiconductor wafers - contains a quaternary ammonium hydroxide and ozone

Basic Abstract Text (2):

New treatment of semiconductor wafers using the new solution is also claimed, which comprises supplying a solution of (A) to a tank; supplying (in)organic acid so as to regulate the OH⁻ concentration within 10⁻⁵ to 10⁻³ mol/litre; adding pure water to adjust the height of the solution in the tank; bubbling the solution with ozone-containing gas; elevating the temperature of the solution to a given value below 90 deg. C; immersing semiconductor wafers in the solution while the ozone-containing gas is continuously or intermittently bubbled into it, so that the semiconductor wafers are etched or cleaned.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開平11-121419

(43) 公開日 平成11年(1999)4月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 1 L 21/304	3 4 1	H 0 1 L 21/304	3 4 1 L
C 1 1 D 7/26		C 1 1 D 7/26	
	7/32		7/32
H 0 1 L 21/308		H 0 1 L 21/308	G
審査請求 有 請求項の数11 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-283744

(22) 出願日 平成9年(1997)10月16日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 長谷 潮

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

(54) 【発明の名称】 半導体基板の処理薬液及び半導体基板の薬液処理方法

(57) 【要約】

【課題】 薬液処理能力が安定し、半導体装置の歩留まり、信頼性が向上でき、薬液の使用量を抑制でき、コスト削減も可能な半導体基板の処理薬液および半導体基板の薬液処理方法を提供する。

【解決手段】 第四級アンモニウム水酸化物、オゾンを含み、OH⁻ 濃度が10⁻⁵～10⁻³mol/lであり、オゾン濃度が10⁻⁵mol/l以上であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第四級アンモニウム水酸化物、オゾンを含む、 OH^- 濃度が $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{mol/l}$ であり、オゾン濃度が 10^{-5}mol/l 以上であることを特徴とする半導体基板の処理薬液。

【請求項2】 第四級アンモニウム水酸化物濃度が $10^{-3} \sim 1 \text{mol/l}$ である請求項1記載の半導体基板の処理薬液。

【請求項3】 前記第四級アンモニウム水酸化物が水酸化テトラメチルアンモニウムである請求項1あるいは請求項2記載の半導体基板の処理薬液。

【請求項4】 弱酸イオンを含む請求項1乃至3のうちいずれか1項に記載の半導体基板の処理薬液。

【請求項5】 前記弱酸イオンが前記 OH^- 濃度条件において自己分解、揮発、オゾンとの反応により濃度の低下を起こさないもの、あるいは処理を行っている間での当該濃度低下が軽微である請求項4記載の半導体基板の処理薬液。

【請求項6】 薬液処理槽に所定量の第四級アンモニウム水酸化物溶液を供給し、次に、 OH^- 濃度が $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{mol/l}$ の間の所定濃度になるように、有機酸あるいは無機酸を供給し、次に超純水で液面を調整し、次にオゾン発生器よりオゾン含有ガスを当該薬液にバブリングし、次に 90°C 以下の所定の温度に当該薬液を昇温し、所定温度に到達した後、当該オゾン含有ガスを連続もしくは間欠的に供給しながら処理対象の半導体基板を当該処理薬液に所定時間浸せきすることにより、半導体基板のエッチングまたは洗浄処理を行うことを特徴とする半導体基板の薬液処理方法。

【請求項7】 前記有機酸が乙酸、酢酸、プロピオン酸のうちの一つである請求項6に記載の半導体基板の薬液処理方法。

【請求項8】 前記無機酸が弗化水素酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ホウ酸のうちの一つである請求項6に記載の半導体基板の薬液処理方法。

【請求項9】 薬液処理槽に所定量の第四級アンモニウム水酸化物溶液を供給し、次に OH^- 濃度が $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{mol/l}$ の間の所定濃度になるように、酸性ガスあるいは二酸化炭素を吹き込み、次に超純水で液面を調整し、次にオゾン発生器よりオゾン含有ガスを当該薬液にバブリングし、次に 90°C 以下の所定の温度に当該薬液を昇温し、所定温度に到達した後、当該オゾン含有ガスを連続もしくは間欠的に供給しながら処理対象の半導体基板を当該処理薬液に所定時間半導体基板を浸せきすることにより、半導体基板のエッチングまたは洗浄処理を行うことを特徴とする半導体基板の薬液処理方法。

【請求項10】 前記酸性ガスが塩化水素、弗化水素、 NO_x 、 SO_x のうちの一つである請求項9に記載の半導体基板の薬液処理方法。

【請求項11】 予めオゾン飽和溶解させた超純水を

処理槽内での薬液調製ならびに薬液補充に用いる請求項6あるいは請求項9記載の薬液処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置等の製造プロセスにおいて、半導体基板のエッチングまたは洗浄を行う処理薬液および当該薬液を用いる薬液処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体装置等の製造プロセスにおいて、半導体基板表面の微粒子と有機物の除去を目的に、30重量%アンモニア水、30重量%過酸化水素水、超純水を容積比で1:1:5に混合した薬液あるいはこの比率よりも過酸化水素の比率を高めた薬液が、通常使用されている。前記薬液の混合条件は、洗浄性と洗浄後の半導体基板表面の粗さとのバランスの中で試行錯誤の結果決められたものである。当該薬液による半導体基板の洗浄は当該薬液を 60°C 程度まで加熱して行われ、洗浄槽内の各薬液濃度は、それらの蒸発や分解等によって減少する方向で経時的に変化する。そのため一定時間毎に薬液補充を行いながらウェハを処理することで、洗浄の安定性を確保している。特開平7-142435号公報では、アンモニア濃度に対するエッチング速度の変動が少ない2.0から3.5重量%までの濃度領域で洗浄を行う方法が開示されている。

【0003】特開昭63-274149号公報では、半導体の洗浄処理等に使用する処理剤として第四級アンモニウム水酸化物を含むものが開示されている。また酸化剤として過酸化水素に代わってオゾンを用いる処理方法は特開平1-99221号公報等で開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】アンモニアと過酸化水素含有した洗浄液を使用する洗浄方法では、通常処理槽内の薬液の汚染が進んだ段階あるいは補充を行っても処理能力が回復しない段階に至ると処理槽内の薬液は総交換されるが、総交換までに供給される薬液の補充総量は総交換時に処理槽に供給される薬液量に比べて決して少ない。特開平7-142435号公報の方法ではアンモニア濃度が2.0重量%以下になるまで補充が行われず、補充間隔が100分まで延長されている。しかしながら、当該方法は薬液処理の安定性向上には効果があるが、100分を経過した時点で3.5重量%になるように補充を行っており、補充量の削減の効果は小さい。揮発による濃度低下は蒸気圧の高いアンモニアをアルカリとして用いる限り避け難く、またアンモニアと過酸化水素は市販の薬液はいずれも約30重量%であるので、アルカリあるいは酸化剤として薬液を補充すると同時に水を加えることになり、補充による希釈を考慮して補充を行わなければならない。

【0005】特開昭63-274149号公報の処理剤の含有する第四級アンモニウム水酸化物はアンモニアより蒸気圧が低く、揮発によるアルカリ成分の濃度低下を大幅に改善できる。しかしながら、当該処理剤は第四級アンモニウム水酸化物の他に、過酸化水素、界面活性剤を含有しており、エッチング速度を抑制するためには過酸化水素が必須となっている。過酸化水素はウェハ処理の化学反応ならびに自己分解により、時間経過に伴って濃度が減少するので、この場合も過酸化水素の補充は必要である。

【0006】オゾンは市販のオゾン発生装置を用いることで半導体装置の製造現場で容易に調製できる。したがって、過酸化水素の代わりに過酸化剤としてオゾンを用いると、薬液購入による製造コストの削減が図れる。加えて、過酸化水素のように薬液補充による希釈が起きない点でも優れている。しかしながら特開平1-99221号公報等で開示されている方法のように、アルカリとしてアンモニアを用いると、既に述べたように、揮発による濃度低下が避けられず、安定的な薬液処理のためにはアンモニアの補充が必要不可欠である。またこの方法の問題点として、アンモニアがオゾンにより酸化されて時間経過に伴い濃度減少することが、特開平8-12488号公報において挙げられている。

【0007】特開平8-12488号公報においては、オゾンにより酸化されない水酸化テトラメチルアンモニウムをアルカリに用いる方法が開示されており、当該公報によると酸化剤として過酸化水素を併用するとオゾン効率を上げることができるとされている。しかしながら発明者による検討によると、特開平8-12488号公報のうち、過酸化水素を含まない方法では、Si基板の場合エッチング速度が速く処理後の基板表面の粗さが大きく、処理後の表面粗さを抑えることが要求されている超高集積の半導体装置の製造には適していないことが判明した。過酸化水素を併用すると表面粗さの問題は改善するが、上述の過酸化水素を使用することによる問題が生ずる。

【0008】本発明は、処理能力を経時的な変化が少なく、少ない薬液補充で長時間、半導体基板のエッチングまたは洗浄薬液処理が行える処理薬液および当該薬液を用いる薬液処理方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】発明者は、アルカリ性薬液と酸化性薬液の混合薬液によるSi半導体基板の洗浄処理に関し種々の検討を行い、以下のような事実を発見した。

【0010】薬液の洗浄能力は基板表面のエッチング速度（以下 dR/dt とする）で表現でき、 dR/dt は薬液中の OH^- 濃度、処理温度に依存する関数により定められる。Si基板や金属膜のエッチングにおいては、酸化と溶解が段階的に進む反応（第1の反応）と、酸化

と溶解が同時に進む反応（第2の反応）がある。酸化剤濃度が OH^- 濃度よりも大きい場合には第1の反応が優位に進む。酸化剤濃度が低いと、 OH^- が酸化と溶解の両方に関与する第2の反応が進む。Si基板の場合、第2の反応でのエッチングは異方性エッチングであり、かつ第1の反応によるものよりもはるかに速く進む。したがって第2の反応の寄与が大きくなるような条件でSi基板の洗浄処理を行うと、表面粗さが増大する。第2の反応の寄与がほとんどないような条件で洗浄処理を行うことが望ましく、そのためには OH^- 濃度を $10^{-3}mol/l$ 以下に抑えた上で、第2の反応を上回る速度でSi基板表面を酸化し得る酸化剤の存在、すなわち強い酸化力をもつ酸化剤が十分な濃度であることが必要である。ただし洗浄性を確保するためには酸化剤の濃度に関わらず OH^- 濃度が $10^{-5}mol/l$ 以上であることが必要である。

【0011】本発明は、前記発明者により見出された規則と、第四級アンモニウムの水酸化物ならびにオゾンの物質特性に基づきなされたものであり、本発明の半導体基板の処理薬液は、第四級アンモニウム水酸化物、オゾン含有し、 OH^- 濃度が $10^{-5} \sim 10^{-3}mol/l$ であり、オゾン濃度が $10^{-5}mol/l$ 以上であることを特徴とし、第四級アンモニウム水酸化物濃度が $10^{-3} \sim 1mol/l$ であることが望ましく、第四級アンモニウム水酸化物としては水酸化テトラメチルアンモニウムが好適であり、さらには、弱酸イオン含有し、当該弱酸イオンが前記 OH^- 濃度条件において自己分解、揮発、オゾンとの反応により濃度の低下を起こさないもの、あるいは処理を行っている間での当該濃度低下が軽微であることが望ましい。

【0012】また半導体基板の薬液処理方法においては、薬液処理槽に所定量の第四級アンモニウム水酸化物溶液を供給し、次に、 OH^- 濃度が $10^{-5} \sim 10^{-3}mol/l$ の間の所定濃度になるように、有機酸あるいは無機酸を供給し、次に超純水で液面を調整し、次にオゾン発生器よりオゾン含有ガスを当該薬液にバブリングし、次に $90^\circ C$ 以下の所定の温度に当該薬液を昇温し、所定温度に到達した後、当該オゾン含有ガスを連続もしくは間欠的に供給しながら処理対象の半導体基板を当該処理薬液に所定時間浸せきすることにより、半導体基板のエッチングまたは洗浄処理を行う、前記有機酸は乙酸、酢酸、プロピオン酸、無機酸は、弗化水素酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ホウ酸を用いるのが好ましい。あるいは、薬液処理槽に所定量の第四級アンモニウム水酸化物溶液を供給し、次に OH^- 濃度が $10^{-5} \sim 10^{-3}mol/l$ の間の所定濃度になるように、酸性ガスあるいは二酸化炭素を吹き込み、次に超純水で液面を調整し、次にオゾン発生器よりオゾン含有ガスを当該薬液にバブリングし、次に $90^\circ C$ 以下の所定の温度に当該薬液を昇温し、所定温度に到達した後、当該オゾン含有ガスを連続

もしくは間欠的に供給しながら処理対象の半導体基板を当該処理薬液に所定時間半導体基板を浸せきすることにより、半導体基板のエッチングまたは洗浄処理を行うことを特徴とし、前記酸性ガスは塩化水素、弗化水素、 NO_x 、 SO_x を用いるのが好ましい。

【0013】さらには予めオゾン飽和溶解させた超純水を処理槽内での薬液調製ならびに薬液補充に用いることが望ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

【0015】

【実施例】

実施例1

図1は本発明の薬液によりSi半導体基板を処理した際の微粒子除去性能と処理後の基板表面の表面粗さを示すものである。処理温度は65℃、処理時間は10分間である。実線が本発明の調製条件によるものであり、破線部分は本発明の調製条件よりも OH^- 濃度が低くもしくは高くなるように調製した場合を示す。本発明の半導体基板の処理薬液においては、第四級アンモニウム水酸化物の濃度は $10^{-3} \sim 1 \text{ mol/l}$ の間の所定の濃度であり、処理薬液中の OH^- 濃度が $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ になるように、当該 OH^- 濃度条件で自己分解、揮発、オゾンとの反応により濃度低下が軽微である物質を含有する中和用薬剤（アンモニアに対して酸として働くもの）を添加し、オゾン濃度は 10^{-5} mol/l 以上で行うが、図1の結果は、第四級アンモニウム水酸化物として水酸化テトラメチルアンモニウムを用い、その濃度が 10^{-2} mol/l 、オゾン濃度が $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ で行ったものである。特に、調製時にオゾンを薬液に飽和溶解させ、処理中は飽和溶解が維持できるように槽底部よりオゾンを供給し、 OH^- 濃度が $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ になるように当該薬液を調製した場合、従来のアンモニアと過酸化水素の混合薬液と同等の微粒子除去性能が得られ、また表面粗さも同程度であった。

【0016】第四級アンモニウム水酸化物は水酸化テトラメチルアンモニウムに限定するものではないが、アルキル基が長鎖のものは溶解度の点で望ましくなく、アルキル基の炭素数が3以下のものが利用できる。半導体製造用に高純度なものが入手し易い水酸化テトラメチルアンモニウムが最も好ましく、図1ならびに後述の図2の実験においても水酸化テトラメチルアンモニウムを用いた。

【0017】前記中和用薬剤としては一般的な酸はもちろん酸性ガス、二酸化炭素も使用できる。例えば酸としては乙酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸、弗化水素酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ホウ酸を用いること

ができた。前記カルボン酸や弗化水素酸、ホウ酸等の弱酸ならびにリン酸を用いた場合、薬液が OH^- 濃度に関して緩衝能を有し処理中の OH^- 濃度の安定性が高かった。また二酸化炭素を吹き込んで OH^- 濃度を調製した場合も薬液が OH^- 濃度に関して緩衝能を有し処理中の OH^- 濃度の安定性が高かった。

【0018】希釈に使用した超純水には予め貯留槽内でオゾン発生器より発生させたオゾン含有ガスを吹き込んでオゾンを飽和溶解したものを用いた。Si半導体基板の処理中は処理槽底部よりオゾン発生器より発生させたオゾン含有ガスをバブリングさせた。

【0019】実施例2

図2は補充を行わずに、半導体基板を連続処理した場合のアルカリ成分の濃度変化を示すものである。本実験では水酸化テトラメチルアンモニウム濃度が 10^{-2} mol/l 、 OH^- 濃度が $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 、オゾン濃度が $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ になるように調製した。なお液面維持のために超純水の添加のみを行った。従来のアンモニアと過酸化水素の混合薬液の場合、補充なしには安定した薬液処理は行えず、処理中に排気ダクトに放出されるアンモニアは多大である。これに対して本発明の処理薬液においては、従来のアンモニアと過酸化水素の混合薬液でアンモニアの残量が10%以下になる2時間経過後の時点で90%以上が残留していた。

【0020】当該薬液による微粒子除去を目的とする洗浄においては、処理中の薬液成分の揮発や自己分解による損失が従来技術に比べて際立って小さく、薬液の寿命が長く、処理中の薬液の補充も極めて少ない。その一方で微粒子除去性能は従来技術と同等であり、かつ処理後の基板表面の粗さの増加も従来技術と同程度である。組成変動が小さいことから薬液処理能力も安定しており、半導体装置の歩留まり、信頼性が向上できる。さらには薬液使用量を大幅に削減でき、薬液購入のコスト、廃薬液の処理コストを大幅に低減できる。このことは同時に昨今問題となっている地球環境の保全でも有効である。

【0021】

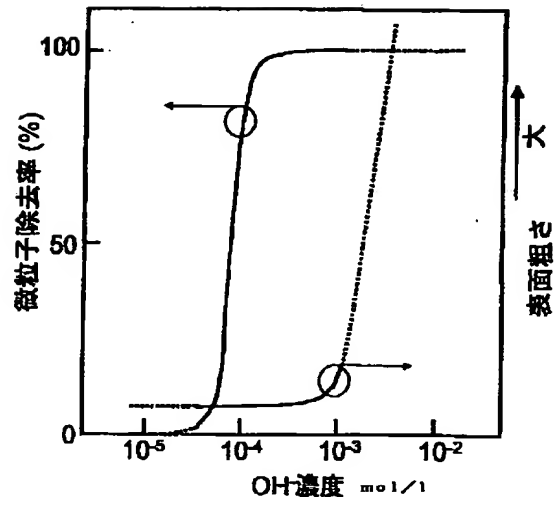
【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、薬液処理能力が安定し、半導体装置の歩留まり、信頼性の向上ができる。加えて、薬液の使用量を抑制でき、薬液購入のコスト、廃薬液の処理コストを削減できる上、環境負荷が小さく地球環境の保全に寄与できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の半導体基板の処理薬液によるSi基板表面の微粒子除去性能と処理後の基板の表面粗さの相对比较を示す図である。

【図2】本発明の半導体基板の処理薬液と従来のアンモニア-過酸化水素含有薬液で、補充を行わずに半導体基板を連続処理した場合のアルカリ成分の経時変化を示す図である。

【図1】



【図2】

